

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re application of: **Masaya YUKINOBU et al.**

Serial Number: Not Yet Assigned

Filed: **August 24, 2000**

For: **TRANSPARENT CONDUCTIVE LAYERED STRUCTURE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, COATING LIQUID FOR FORMING TRANSPARENT COATING LAYER AND COATING LIQUID FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE LAYER USED IN THE PRODUCTION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE LAYERED STRUCTURE, AND DISPLAY THAT USES TRANSPARENT CONDUCTIVE LAYERED STRUCTURE**

Handwritten notes: "FF 2", "Priority Papers", "D.R.", "11-22-00".

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Director of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

August 24, 2000

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 11-239771, filed on August 26, 1999;

Japanese Appln. No. 2000-041887, filed on February 18, 2000; and

Japanese Appln. No. 2000-187580, filed on June 22, 2000.

In support of this claim, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit
Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI
McLELAND & NAUGHTON

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Donald W. Hanson', with a long horizontal flourish extending to the right.

Donald W. Hanson
Reg. No. 27,133

Atty. Docket No.: 000996
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
DWH/yap

(Translation of the first page of the Certified Copy)



PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of
the following Application as filed with this office.

Date of Application: August 26, 1999
Application Number: Patent Application No.11-239771
Applicant: SUMITOMO METAL MINING Co., Ltd.

June 29, 2000

Commissioner
Patent Office
Takahiko Kondo (Sealed)
Issuance No.

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 8 月 2 6 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年特許願第 2 3 9 7 7 1 号

出 願 人

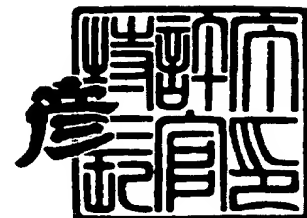
Applicant (s):

住友金属鉱山株式会社

2 0 0 0 年 6 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 5 1 3 9 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 99-282

【提出日】 平成11年 8月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分 3 - 1 8 - 5 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 行延 雅也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分 3 - 1 8 - 5 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 藤崎 みどり

【特許出願人】

【識別番号】 000183303

【住所又は居所】 東京都港区新橋 5丁目 1 1 番 3 号

【氏名又は名称】 住友金属鉱山株式会社

【代表者】 青柳 守城

【電話番号】 03-3436-7781

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電性基材とその製造方法及びこの基材が適用された表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板、及び、この透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜を備える透明導電性基材において、上記透明導電層が、平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金含有微粒子とメルカプト基（S H 基）を含むバインダーマトリックスとを主成分としていることを特徴とする透明導電性基材。

【請求項 2】 上記金含有微粒子における金の含有量が、5 ～ 9 5 重量%の範囲に設定されていることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性基材。

【請求項 3】 透明導電層の上記バインダーマトリックスが、メルカプト基（S H 基）を含む酸化ケイ素を主成分としていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の透明導電性基材。

【請求項 4】 上記透明コート層が、メルカプト基（S H 基）を含む酸化ケイ素を主成分としていることを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の透明導電性基材。

【請求項 5】 上記透明導電層の表面抵抗が、1 0 ～ 3 0 0 0 Ω / \square であり、かつ、可視光線波長域（3 8 0 ～ 7 8 0 n m）の 5 n m おきの各波長における上記透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率の標準偏差が 0 ～ 5 % であることを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 記載の透明導電性基材。

【請求項 6】 請求項 1 記載の透明導電性基材の製造方法において、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の上記金含有微粒子を主成分とする塗液を上記透明基板上に塗布し、次いでメルカプト基（S H 基）を含むシリカゾルを主成分とした透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理することを特徴とする透明導電性基材の製造方法。

【請求項 7】 上記塗液に透明導電層のバインダーマトリックスを構成するシリカゾルを主成分とした無機バインダーが含まれていることを特徴とする請求項 6 記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項 8】 上記金含有微粒子における金含有量が、5～95重量%の範囲に設定されていることを特徴とする請求項 6、7、または 8 記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項 9】 装置本体とこの前面側に配置された前面板とを備える表示装置において、上記前面板として、請求項 1～5 のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明 2 層膜側を外面にして組込まれていることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明基板とこの上に順次形成された透明導電層と透明コート層から成る透明 2 層膜を備え、例えばブラウン管（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、蛍光表示管（VFD）、液晶ディスプレイ（LCD）等表示装置の前面板等に利用される透明導電性基材に係り、特に、耐候性、導電性等に優れ、しかも製造コストの低減が図れる透明導電性基材の改良とその製造方法及びこの透明導電性基材が適用された表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年のオフィスオートメーション（OA）化により、オフィスに多くの OA 機器が導入され、OA 機器のディスプレイと向き合って終日作業を行うという環境が珍しくない。

【0003】

ところで、OA 機器の一例としてコンピュータの陰極線管（CRT）に接して仕事を行う場合、表示画面が見やすく、視覚疲労を感じさせないことのほかに、CRT 表面の帯電による、ほこりの付着や電撃ショックがないこと等が要求されている。

【0004】

さらに、これ等に加えて最近では、CRT から発生する低周波電磁波の人体に対する悪影響が懸念され、このような電磁波が外部に漏洩しないことが CRT に対して望まれている。

【0005】

そして、上記電磁波は、偏向コイルやフライバックトランスから発生し、テレビジョンの大型化に伴って、益々大量の電磁波が周囲に漏洩する傾向にある。

【0006】

磁界の漏洩は、偏向コイルの形状を変えるなどの工夫で大部分を防止することができる。一方、電界の漏洩もCRTの前面ガラス表面に導電性の透明導電層を形成することにより防止することが可能である。

【0007】

このような電界の漏洩に対する防止方法は、近年、帯電防止のために取られてきた対策と原理的には同一である。しかし、上記透明導電層は、帯電防止用に形成されていた導電層よりもはるかに高い導電性が求められている。

【0008】

すなわち、帯電防止用には表面抵抗で $10^8 \Omega/\square$ 程度で十分とされているが、漏洩電界を防ぐ（電界シールド）ためには、少なくとも $10^6 \Omega/\square$ 以下、好ましくは $10^3 \Omega/\square$ 以下である低抵抗の透明導電層を形成する必要がある。

【0009】

そこで、上記の要求に対応するため、従来よりいくつかの提案がなされているが、その中でも低コストで、かつ低い表面抵抗を実現できる方法として、導電性微粒子をアルキルシリケート等の結合剤と共に溶媒中に分散した導電性微粒子含有塗液を、CRTの前面ガラスに塗布・乾燥後、 200°C 以下の温度で焼成する方法（導電性微粒子含有塗液塗布法）が知られている。

【0010】

そして、この導電性微粒子含有塗液塗布法は、真空蒸着やスパッタ法等の他の透明導電層の形成方法に比べてはるかに簡便であり、製造コストも低く、CRTに処理可能な電界シールドとして極めて有利な方法である。

【0011】

この方法で用いられる上記導電性微粒子含有塗液として、導電性微粒子にインジウム錫酸化物（ITO）を用いたものが知られている。

【0012】

しかし、得られる膜の表面抵抗が $10^4 \sim 10^6 \Omega/\square$ と高いため、漏洩電界を十分に遮蔽するには電界キャンセル用の補正回路が必要となることから、その分、製造コストが割高となる問題があった。

【0013】

一方、上記導電性微粒子に金属粉を用いた導電性微粒子含有塗液では、ITOを用いた塗液に比べ、若干、膜の透過率が低くなるものの、 $10^2 \sim 10^3 \Omega/\square$ という低抵抗膜が得られる。従って、上述した補正回路が必要なくなるためコスト的に有利となり、今後主流になると思われる。

【0014】

そして、上記導電性微粒子含有塗液に適用される金属微粒子としては、特開平8-77832号公報や特開平9-55175号公報等のように空気中で酸化され難い、銀、金、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属に限られている。

【0015】

これは、貴金属以外の金属微粒子、例えば鉄、ニッケル、コバルト等が適用された場合、大気雰囲気化でこれら金属微粒子の表面に酸化物皮膜が必ず形成されてしまい透明導電層として良好な導電性が得られなくなるからである。

【0016】

また、一方では表示画面を見やすくするために、フェイスパネル表面に防眩処理を施して、画面の反射を抑えることも行われている。

【0017】

この防眩処理は、微細な凹凸を設けて表面の拡散反射を増加させる方法によってもなされるが、この方法を用いた場合、解像度が低下して画質が落ちるためあまり好ましいとはいえない。

【0018】

したがって、むしろ反射光が入射光に対して破壊的干渉を生ずるように、透明皮膜の屈折率と膜厚とを制御する干渉法によって防眩処理を行うことが好ましい。

【0019】

このような干渉法により低反射効果を得るため、一般的には高屈折率膜と低屈折率膜の光学膜厚を $1/4\lambda - 1/4\lambda$ 、 $1/2\lambda - 1/4\lambda$ に設定した二層構造膜が採用されており、前述のインジウム錫酸化物（ITO）微粒子からなる膜もこの種の高屈折率膜として用いられている。

【0020】

尚、金属においては、光学定数（ $n - ik$ 、 n ：屈折率、 $i^2 = -1$ 、 k ：消衰係数）のうち、 n の値は小さいが、 k の値が大きいため、金属微粒子からなる透明導電層を用いた場合でも、ITOと同様に、二層構造膜で、光の干渉による反射防止効果が得られる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、従来の導電性微粒子含有塗液塗布法で適用される金属微粒子としては、上述したように銀、金、白金、ロジウム、パラジウムなどの貴金属に限定されているが、上記金属微粒子として、例えば、銀微粒子を適用された場合、硫化や食塩水による劣化が激しく耐候性に問題があり、他方、金微粒子、白金微粒子、ロジウム微粒子、パラジウム微粒子等が適用された場合には上記耐候性の問題はなくなるが、コスト面を考慮すると必ずしも好ましいとは言えない。

【0022】

また、電気抵抗を比較すると、白金、ロジウム、パラジウムの比抵抗は、それぞれ 10.6 、 5.1 、 $10.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ で、銀、金の 1.62 、 $2.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ に比べて高く、得られる透明導電層の表面抵抗も当然高くなる。

【0023】

さらに、金微粒子を単独で用いた場合には、金特有の光学特性により、形成された透明導電層自体が可視光線の一部を吸収するため、可視光線全域でフラットな透過光線プロファイルが要求されるCRT等表示装置の表示面には適用できないといった問題を有していた。

【0024】

そこで、耐候性、膜抵抗を満足させるために、例えば、金－銀2成分合金系等の金含有微粒子を用いる方法が考えられている。

【0025】

しかしながら、金含有微粒子表面に存在する金原子は、化学的に不活性なため、例えば、金含有微粒子と無機バインダーマトリックスから成る透明導電層において、金含有微粒子と無機バインダーマトリックス間の結合が弱く、そのため透明2層膜の強度や耐候性が低下する問題が生じる。

【0026】

本発明は上記問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、耐候性、導電性等に優れ、しかも強度の高い、金含有微粒子を用いた透明導電性基材とその製造方法を提供し、合わせてこの透明導電性基材が適用された表示装置を提供することにある。

【0027】

【課題を解決するための手段】

すなわち、請求項1に係る発明は、透明基板、及び、この透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明2層膜を備える透明導電性基材を前提とし、上記透明導電層が、平均粒径1～100nmの金含有微粒子とメルカプト基（SH基）を含むバインダーマトリックスとを主成分としていることを特徴とするものである。

【0028】

また、請求項2に係る発明は、請求項1記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、上記金含有微粒子における金の含有量が、5～95重量%の範囲に設定されていることを特徴とするものである。

【0029】

また、請求項3に係る発明は、請求項1または2記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、透明導電層の上記バインダーマトリックスが、メルカプト基（SH基）を含む酸化ケイ素を主成分としていることを特徴とするものである。

【0030】

また、請求項4に係る発明は、請求項1、2または3記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、上記透明コート層が、メルカプト基（SH基）を含む酸化ケイ素を主成分としていることを特徴とするものである。

【 0 0 3 1 】

また、請求項 5 に係る発明は、請求項 1、2、3 または 4 記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、上記透明導電層の表面抵抗が、 $10 \sim 3000 \Omega/\square$ であり、かつ、可視光線波長域 ($380 \sim 780 \text{ nm}$) の 5 nm おきの各波長における上記透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率の標準偏差が $0 \sim 5\%$ であることを特徴とするものである。

【 0 0 3 2 】

次に、請求項 6 ～ 8 に係る発明は本発明に係る透明導電性基材の製造方法を特定した発明に関する。

【 0 0 3 3 】

すなわち、請求項 6 に係る発明は、請求項 1 記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の上記金含有微粒子を主成分とする塗液を上記透明基板上に塗布し、次いでメルカプト基 (S H 基) を含むシリカゾルを主成分とした透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理することを特徴とするものである。

【 0 0 3 4 】

また、請求項 7 に係る発明は、請求項 6 記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記塗液に透明導電層のバインダーマトリックスを構成するシリカゾルを主成分とした無機バインダーが含まれていることを特徴とするものである。

【 0 0 3 5 】

また、請求項 8 に係る発明は、請求項 6 または 7 記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記金含有微粒子における金含有量が、 $5 \sim 95$ 重量%の範囲に設定されていることを特徴とするものである。

【 0 0 3 6 】

次に、請求項 9 に係る発明は、装置本体とこの前面側に配置された前面板とを備える表示装置を前提とし、上記前面板として、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明 2 層膜側を外面にして組込まれていることを特徴とするものである。

【 0 0 3 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0038】

金は化学的に安定で、耐候性、耐薬品性、耐酸化性等に優れており、更に電気抵抗が、銀、銅に次いで低いため、金含有微粒子を用いれば、良好な導電性と高い化学的安定性を両立できる。

【0039】

しかしながら、金は化学的に不活性なため、金含有微粒子から成る透明導電層において、シリカ等のバインダーマトリックスと金含有微粒子間の結合が非常に弱く、そのため膜の強度や耐候性が低下するという問題が生じる。

【0040】

本発明は、メルカプト基（SH基）が金と比較的強固な結合を形成することに着目し、透明導電層のバインダーマトリックスにメルカプト基（SH基）を含むバインダーマトリックスを適用することで上述した問題点の解決を図っている。

【0041】

すなわち、透明導電層にメルカプト基（SH基）を含むバインダーマトリックスを用いると、金含有微粒子とバインダーマトリックスの界面の結合が強固になるため、膜強度、耐候性等が著しく改善される。

【0042】

例えば、金-銀2成分系微粒子と酸化ケイ素バインダーマトリックスからなる透明導電層を屋外に放置すると、雨水や太陽光中の紫外線により1～2ヶ月で劣化が起き、透明導電膜の表面抵抗の著しい上昇が生じるが、メルカプト基（SH基）を含む酸化ケイ素バインダーマトリックスを適用した透明導電層の場合には、金含有微粒子の金含有量にもよるが3ヶ月以上の屋外放置でも導電層は全く変化せず、優れた耐候性を示す。また、膜強度についても、メルカプト基（SH基）を含む酸化ケイ素バインダーマトリックスを適用した透明導電層は、酸化ケイ素バインダーマトリックスが適用された透明導電層よりも優れている。

【0043】

バインダーマトリックスにおけるメルカプト基の含有量は、例えば、メルカプ

ト基（SH基）を含む酸化ケイ素バインダーマトリックスで考えると、メルカプト基／酸化ケイ素＝1／200～1／5（重量比）が良く、好ましくは1／100～1／10（重量比）が良い。メルカプト基／酸化ケイ素が1／200以下だとメルカプト基の効果が十分でなく、1／5以上だとバインダーマトリックス自体の強度が低下するため好ましくない。樹脂バインダーを用いた場合でも同様である。

【0044】

ここで、本発明における上記金含有微粒子は、その平均粒径が1～100nmであることを要する（請求項1）。

【0045】

1nm未満の場合、この微粒子の製造は困難であり、更に、塗液中で凝集しやすく実用的でない。

【0046】

また、100nmを超えると、形成された透明導電層の可視光線透過率が低くなりすぎてしまい、仮に、膜厚を薄く設定して可視光線透過率を高くした場合でも、表面抵抗が高くなりすぎてしまい実用的ではないからである。

【0047】

尚、ここで言う平均粒径とは、透過電子顕微鏡（TEM）で観察される微粒子の平均粒径を示している。

【0048】

次に、上記金含有微粒子において、金含有量は、5～95重量%の範囲に設定することが望ましく（請求項2）、好ましくは60～90重量%の範囲に設定するとよい。

【0049】

金含有量が5重量%未満だと、金の効果が弱まって耐候性が悪くなる場合があり、逆に、95重量%を超えるとコスト的に難があるからである。

【0050】

また、金含有量が多くなりすぎると、上述した様に金における可視光線の一部吸収の影響も生じる点場合があり好ましくない。

【 0 0 5 1 】

また、本発明において用いられる金含有微粒子含有塗液は、以下の方法でこれを製造することができる。

【 0 0 5 2 】

すなわち、既知の方法〔例えば、Carey-Lea法、Am.J.Sci., 37, 47(1889)、Am.J.Sci., 38(1889)〕により、銀微粒子のコロイド分散液を調製した後、この分散液にヒドラジン等の還元剤と金酸塩の溶液を加えることにより、銀微粒子に対し金のコーティングを行い、金含有微粒子分散液が得られる。

【 0 0 5 3 】

尚、必要により、金コーティング工程で、銀微粒子のコロイド分散液、金酸塩溶液の一方、又は双方に少量の分散剤を加えても良い。

【 0 0 5 4 】

この後、透析、電気透析、イオン交換、限外ろ過等の方法で、分散液内の電解質濃度を下げることが好ましい。これは、電解質濃度を下げないとコロイドは電解質で一般に凝集してしまうからであり、この現象は、Schulze-Hardy則としても知られている。

【 0 0 5 5 】

そして、最終的には、得られた金含有微粒子分散液からの濃縮脱水、有機溶剤等の添加による成分調整（微粒子濃度、水分濃度等）等がなされ、金含有微粒子含有塗液が調製される。

【 0 0 5 6 】

このように本発明に係る透明導電性基材は、ガラス基板、プラスチック基板等の透明基板、及び、この透明基板上に順次形成された平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金含有微粒子とメルカプト基（S H 基）を含むバインダーマトリックスとを主成分とする透明導電層の下層とこの透明導電層上に形成された透明コート層の上層から成る透明 2 層膜とでその主要部が構成されている。

【 0 0 5 7 】

そして、透明基板上に上記透明 2 層膜を形成するには以下の方法でこれを行うことができる。例えば、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の

金含有微粒子を主成分とする塗液を、ガラス基板、プラスチック基板等の透明基板上にスプレーコート、スピコート、ワイヤーバーコート、ドクターブレードコート等の手法にて塗布し、必要に応じて乾燥した後、例えばメルカプト基（SH基）を含むシリカゾル等を主成分とする透明コート層形成用塗布液を上述した手法によりオーバーコートする。

【0058】

次に、オーバーコートした後、例えば50～250℃程度の温度で加熱処理を施しオーバーコートした透明コート層形成用塗布液の硬化を行って上記透明2層膜を形成する（請求項6）。

【0059】

ここで、メルカプト基（SH基）を含むシリカゾル等を主成分とする透明コート層形成用塗布液を上述した手法によりオーバーコートした際、予め塗布された金含有微粒子を主成分とする塗液により形成された金含有微粒子層の間に、オーバーコートしたメルカプト基（SH基）を含むシリカゾル液（このメルカプト基（SH基）を含むシリカゾル液は上記加熱処理によりメルカプト基（SH基）を含む酸化ケイ素を主成分とするバインダーマトリックスとなる）がしみ込み、最終的にバインダーマトリックスが基板及び金含有微粒子と強固に結合することで、導電性の向上、強度の向上、耐候性の一層の向上が同時に達成される。

【0060】

また、透明2層膜の反射率は、金含有微粒子が、メルカプト基（SH基）を含む酸化ケイ素を主成分とする上記バインダーマトリックス中に分散された透明導電層の光学定数（ $n - ik$ ）において、屈折率 n はさほど大きくないが、消衰係数 k が大きいので、上記透明導電層と透明コート層の透明2層膜構造により、透明2層膜の反射率を大幅に低下できる。

【0061】

さらに、透明2層膜の透過光線プロファイルも、例えば、可視光線波長域（380～780nm）の5nmおきの各波長での透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率について、その標準偏差は1～2%程度の小さな値となり、非常にフラットな透過プロファイルが得られている（請求項5）。

【0062】

上記透明2層膜の反射、透過特性は、メルカプト基（SH基）を含まない酸化ケイ素を主成分とするバインダーマトリックスを用いても、メルカプト基（SH基）を含んだ場合と同様の優れた特性を示す。この理由については、メルカプト基（SH基）を酸化ケイ素を主成分とするバインダーマトリックスへ導入しても、バインダーマトリックスの光学定数がほとんど変化しないためと考えられる。

【0063】

ここで、上記透明コート層形成用塗布液に適用されるメルカプト基（SH基）を含むシリカゾルとしては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基含有シリコン化合物とオルトアルキルシリケートに水や酸触媒を加えて加水分解し、脱水縮重合を進ませた重合体、あるいは既に4～5量体まで加水分解縮重合を進ませた市販のアルキルシリケート溶液と γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基含有シリコン化合物を、さらに加水分解と脱水縮重合を進行させた重合体等を利用することができる。

【0064】

尚、脱水縮重合が進行すると、溶液粘度が上昇して最終的には固化してしまうので、脱水縮重合の度合いについては、ガラス基板やプラスチック基板等の透明基板上に塗布可能な上限粘度以下のところに調製する。ただし、脱水縮重合の度合いはそれ以下のレベルであれば特に指定されない。

【0065】

そして、上記メルカプト基（SH基）を含むアルキルシリケート部分加水分解重合体は、透明2層膜の加熱焼成時に脱水縮重合反応がほぼ完結して、硬いシリケート膜（メルカプト基（SH基）を含む酸化ケイ素を主成分とする膜）になる。

【0066】

尚、上記メルカプト基（SH基）を含むシリカゾルに、弗化マグネシウム微粒子、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等を加え、透明コート層の屈折率を調節して透明2層膜の反射率を変えることも可能である。

【0067】

また、上記透明導電層の形成工程において、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の金含有微粒子に加え、バインダーマトリックスを構成する無機バインダー成分としてのシリカゾル液を配合した塗液を用いてもよい（請求項 7）。

【0068】

この場合も、シリカゾル液が含まれる塗液を塗布し、必要に応じて乾燥させた後に透明コート層形成用塗布液を上記した手法によりオーバーコートすることで、同様の透明 2 層膜が得られる。

【0069】

以上説明したように、本発明に係る透明導電性基材は、従来よりも優れた膜強度と耐候性を有し、かつ、優れた反射防止効果と透過光線プロファイルと高い電界シールド効果を有するため、例えば、ブラウン管（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、蛍光表示管（VFD）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、液晶ディスプレイ（LCD）等表示装置における前面板等に用いることができる。

【0070】

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、本文中の「%」は、透過率、反射率、ヘーズ値の（%）を除いて「重量%」を示し、また「部」は「重量部」を示している。

【0071】

実施例 1 . . . 前述の Carey-Lea 法により銀微粒子のコロイド分散液を調製した。具体的には、9%硝酸銀水溶液 33 g に、23%硫酸鉄（II）水溶液 39 g と 37.5%クエン酸ナトリウム水溶液 48 g の混合液を加えた後、沈降物をろ過・洗浄した後、純水を加えて、銀微粒子のコロイド分散液（Ag : 0.15%）を調製した。

【0072】

この銀微粒子のコロイド分散液 60 g に、ヒドラジン 1 水和物（ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）の 1%水溶液 8.0 g、金酸カリウム $[\text{KAu}(\text{OH})_4]$ 水溶液（Au :

0. 0 7 5 %) 4 8 0 g と 1 % 高分子分散剤水溶液 0. 2 g の混合液を攪拌しながら加え、金含有微粒子のコロイド分散液を得た。

【0 0 7 3】

この金含有微粒子のコロイド分散液をイオン交換樹脂（三菱化学社製 商品名ダイヤイオン SK 1 B, SA 2 0 A P）で脱塩した後、限外ろ過により濃縮した液に、エタノール（EA）、ジアセトンアルコール（DAA）を加え、金含有微粒子含有塗液（Ag : 0. 0 8 %, Au : 0. 3 2 %, 水 : 1 0. 7 %, EA : 8 3. 9 %, DAA : 5. 0 %）を得た。

【0 0 7 4】

得られた金含有微粒子含有塗液を透過電子顕微鏡で観察した結果、金含有微粒子の平均粒径は、5. 8 nm であった。

【0 0 7 5】

次に、この金含有微粒子含有塗液を、3 5 °C に加熱されたガラス基板（厚さ 3 mm のソーダライムガラス）上に、スピンコート（1 5 0 r p m, 1 2 0 秒間）した後、続けて、メルカプト基含有シリカゾル液をスピンコート（1 5 0 r p m, 6 0 秒間）し、さらに、1 8 0 °C、2 0 分間硬化させて、金含有微粒子とメルカプト基含有酸化ケイ素バインダーマトリックスから成る透明導電層と、メルカプト基含有酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 1 に係る透明導電性基材を得た。

【0 0 7 6】

ここで、上記メルカプト基含有シリカゾル液は、メチルシリケート 5 1（コロコート社製商品名）を 1 7. 4 部、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン 3. 6 部、エタノール 5 6. 3 部、1 % 硝酸水溶液 7. 9 部、純水 1 4. 7 部を用いて、 SiO_2 （酸化ケイ素）固形分濃度が 1 0 % で、重量平均分子量が 2 0 7 0 のものを調製し、最終的に、 SiO_2 固形分濃度が 0. 8 % となるようにイソプロピルアルコール（IPA）と n-ブタノール（NBA）の混合物（IPA / NBA = 3 / 1）により希釈して得ている。

【0 0 7 7】

そして、ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性（表面抵抗、透過率、透過率の標準偏差、ヘイズ値、ボトム反射率／ボトム波長）を以下の表 1 に示す。尚、上記ボトム反射率とは透明導電性基材の反射プロファイルにおいて極小の反射率をいい、ボトム波長とは反射率が極小における波長を意味している。また、製造された実施例 1 に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図 1 に、また、透過プロファイルを図 2 に合わせて示す。

【0078】

尚、表 1 において可視光線波長域（380～780nm）の 5nm おきの各波長における透明基板（ガラス基板）を含まない透明 2 層膜だけの透過率は、以下の様にして求められている。すなわち、

透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率（％）

$$= \left[\left(\text{透明基板ごと測定した透過率} \right) / \left(\text{透明基板の透過率} \right) \right] \times 100$$

ここで、本明細書においては、特に言及しない限り、透過率としては、透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率の値を用いている。

【0079】

また、透明 2 層膜の表面抵抗は、三菱化学（株）製の表面抵抗計ロレスタ AP（MCP-T400）を用いて測定した。

【0080】

ヘイズ値と可視光線透過率は、村上色彩技術研究所製ヘイズメーター（HR-200）を用いて測定した。

【0081】

反射率、及び反射・透過プロファイルは、日立製作所（株）製分光光度計（U-4000）を用いて測定した。また、金含有微粒子の粒径は日本電子製の透過電子顕微鏡で評価している。

【0082】

実施例 2 . . . 実施例 1 で、メルカプト基含有シリカゾル液の調製時に、メチルシリケート 51（コルコート社製商品名）を 19.0 部、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 1.0 部、エタノール 57.4 部、1%硝酸水溶液 7.9 部、純水 14.7 部を用い、重量平均分子量が 2460 のメルカプト基含

有シリカゾル液を得た以外は、実施例 1 と同様に行い、金含有微粒子とメルカプト基含有酸化ケイ素バインダーマトリックスから成る透明導電層と、メルカプト基含有酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 2 に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【0083】

実施例 3 . . . 実施例 1 の金含有微粒子含有塗液製造時の溶剤希釈工程でシリカゾル液を加え、シリカバインダー入り金含有微粒子含有塗液 (A g : 0 . 0 8 %、A u : 0 . 3 2 %、S i O₂ : 0 . 0 2 %、水 : 1 0 . 7 %、E A : 8 3 . 8 %、D A A : 5 . 0 %) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、金含有微粒子とメルカプト基含有酸化ケイ素バインダーマトリックスから成る透明導電層と、メルカプト基含有酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 2 に係る透明導電性基材を得た。

【0084】

上記シリカゾル液は、メチルシリケート 5 1 (コルコート社製商品名) を 1 9 . 6 部、エタノール 5 7 . 8 部、1 %硝酸水溶液 7 . 9 部、純水 1 4 . 7 部を用いて、S i O₂ (酸化ケイ素) 固形分濃度が 1 0 %で、重量平均分子量が 4 9 5 0 のものを調製した後、イオン交換樹脂 (三菱化学社製 商品名ダイヤイオン S K 1 B, S A 2 0 A P) で脱塩したものを用いた。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【0085】

比較例 1 . . . 実施例 1 で、メルカプト基含有シリカゾル液の代わりにシリカゾル液を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、金含有微粒子と酸化ケイ素バインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、比較例 1 に係る透明導電性基材を得た。

【0086】

ここで、上記シリカゾル液は、メチルシリケート 5 1 (コルコート社製商品名

）を 19.6 部、エタノール 57.8 部、1%硝酸水溶液 7.9 部、純水 14.7 部を用いて、 SiO_2 （酸化ケイ素）固形分濃度が 10%で、重量平均分子量が 1920 のものを調製し、最終的に、 SiO_2 固形分濃度が 0.8%となるようにイソプロピルアルコール（IPA）と n -ブタノール（NBA）の混合物（IPA/NBA=3/1）により希釈して得ている。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を表 1 に示す。

【0087】

【表 1】

	微粒子の種類	金含有量	表面抵抗 (Ω/\square)	可視光線透過率 (%)	透過率の標準偏差 (注 1)	ヘーズ値 (%)	ボトム反射率 (%) / ボトム波長 (nm)
実施例 1	Ag-Au	80 重量%	225	80.4	1.05	0.1	0.26/525
実施例 2	Ag-Au	80 重量%	215	80.4	1.12	0.1	0.29/535
実施例 3	Ag-Au	80 重量%	245	81.1	1.10	0.2	0.34/540
比較例 1	Ag-Au	80 重量%	230	80.3	1.25	0.1	0.27/545

注 1: 可視光線波長域 (380~780nm) の 5nm おきの各波長における透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率 (%) に対する値である。

【0088】

「耐候性試験」

実施例 1~3 に係る透明導電性基材と比較例 1 に係る透明導電性基材を、屋外の直射日光があたる条件下に 3 ヶ月間放置し、透明基板（ガラス基板）上に設けた透明 2 層膜の表面抵抗値、膜の外観を調べた。結果を表 2 に示す。

【0089】

【表 2】

	表面抵抗 (Ω/\square)		2 層膜外観
	初期値	3 ヶ月屋外放置後の値	
実施例 1	225	表面抵抗値変化なし	変化なし
実施例 2	215	表面抵抗値変化なし	変化なし
実施例 3	245	表面抵抗値変化なし	変化なし
比較例 1	230	385	変化なし

【0090】

「膜強度試験」

実施例 1~3 に係る透明導電性基材と比較例 1 に係る透明導電性基材について

消しゴム試験（荷重 1 k g 下、消しゴムで膜表面を 5 0 及び 1 0 0 往復行い、擦傷を観察し評価。）を行ない、透明基板（ガラス基板）上に設けた透明 2 層膜の膜強度を調べた。結果を表 3 に示す。表 3 中、評価基準を、○：擦傷なし、△：やや擦傷あり、×：擦傷多い、とした。

【0 0 9 1】

【表 3】

	1Kg×50往復	1Kg×100往復
実施例1	○	△
実施例2	○	△
実施例3	○	△
比較例1	△	×

【評価基準】 ○：擦傷なし、△：やや擦傷あり、×：擦傷多い

【0 0 9 2】

「評 価」

（１） 表 1 に示された結果から明らかなように、各実施例に係る透明 2 層膜の表面抵抗（ Ω/\square ）と透過率の標準偏差の値は、比較例に係る透明 2 層膜の値と同様、非常に優れた特性を示している。図 2 に示された実施例 1 に係る透明導電性基材の透過プロファイルから明らかなように、実施例 1 の透明導電性基材では非常にフラットな透過プロファイルが得られていることも確認される。また、図 1 の反射プロファイルから明らかなように、実施例 1 に係る透明導電性基材では可視光線波長域において優れた反射特性を有していることが確認される。

（２） また、表 2 に示された結果から明らかなように、比較例 1 に係る透明 2 層膜に比べて各実施例に係る透明 2 層膜の耐候性も著しく改善されていることが確認される。

（３） さらに、表 3 に示された結果から明らかなように、比較例 1 に係る透明 2 層膜に比べて各実施例に係る透明 2 層膜の強度が改善されていることが確認される。

【0 0 9 3】

【発明の効果】

請求項 1 ～ 5 記載の発明に係る透明導電性基材によれば、透明 2 層膜の一方を

構成する透明導電層が、平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金含有微粒子とメルカプト基含有バインダーマトリックスとを主成分としているため、従来の透明導電性基材に比べ、優れた膜強度と耐候性を有し、かつ、良好な導電性、優れた反射防止効果と透過光線プロファイルを有している。

【 0 0 9 4 】

また、請求項 6 ～ 8 記載の発明に係る透明導電性基材の製造方法によれば、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金含有微粒子を主成分とする塗液を透明基板上に塗布し、次いでメルカプト基を含む透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理しているため、請求項 1 ～ 5 に係る透明導電性基材を低コストでかつ簡便に製造できる効果を有している。

【 0 0 9 5 】

更に、請求項 9 記載の発明に係る表示装置によれば、前面板として、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明 2 層膜側を外面にして組込まれているため、表示画面の表面反射が抑制されかつ高い電界シールド効果を具備している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

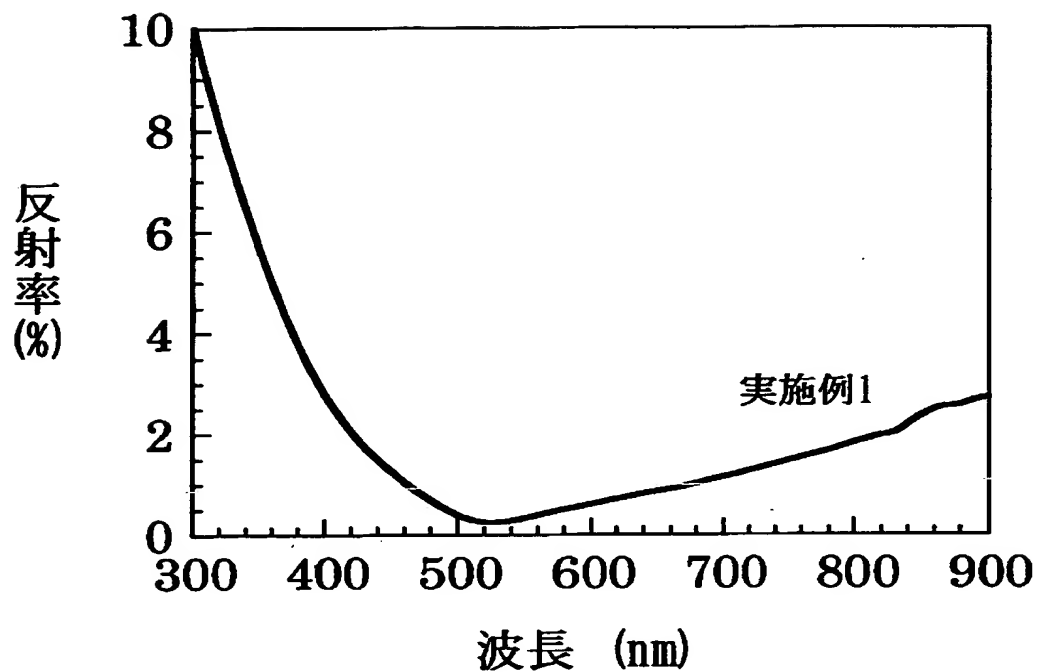
実施例 1 に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図である。

【図 2】

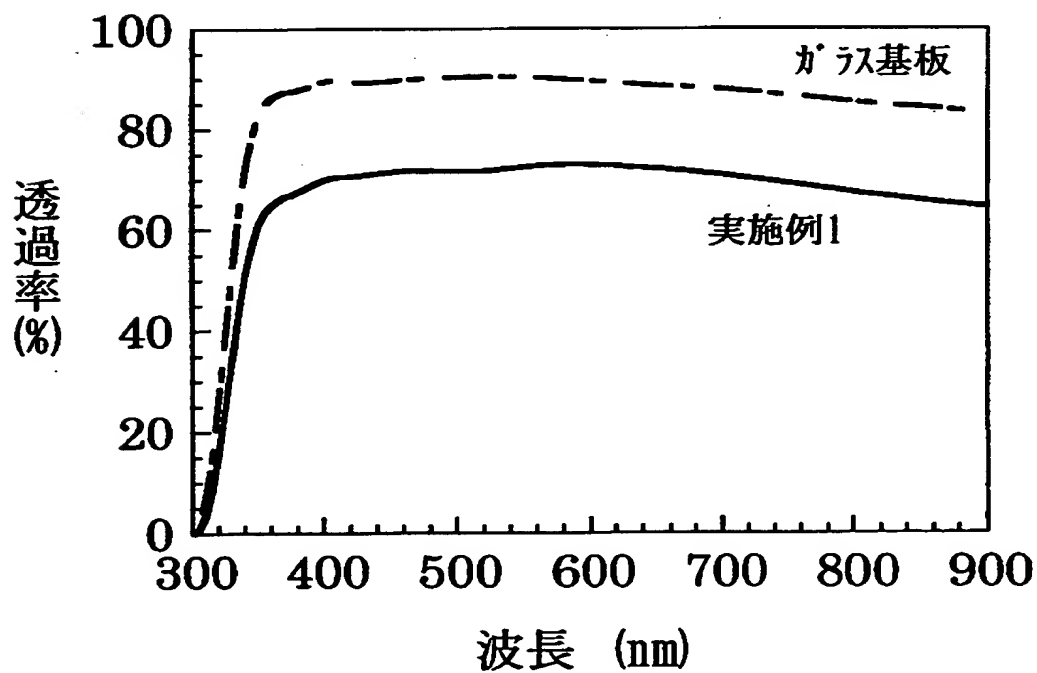
実施例 1 に係る透明導電性基材の透過プロファイルを示すグラフ図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 C R T等の表示画面の表面反射を抑制する機能を有し、かつ膜強度が高く耐候性の良い、優れた導電性による高い電界シールド効果をもつ透明導電性基材、その製造方法、及び透明導電性基材を備えた表示装置を提供する。

【解決手段】 平均粒径1～100nmの金含有微粒子が、メルカプト基含有シリケートマトリックス中に分散した透明導電層の下層と、その透明導電層の上に形成されたメルカプト基含有シリケート膜の上層の2層構造からなる透明導電層で、透明導電層は、透明基板上に設けられて、透明導電性基材、及び該透明導電性基材を備える表示装置を構成する。透明導電性基材は、平均粒径1～100nmの金含有微粒子が溶媒、又はバインダーを含む溶媒中に分散した透明導電インクを、透明基板上に塗布・乾燥し、透明導電層上にメルカプト基含有シリカゾル液をオーバーコートし、乾燥後、加熱硬化させて得る。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183303]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区新橋5丁目11番3号

氏 名 住友金属鉱山株式会社